

H3-142277

---

Title of Invention: Recording Material

---

Filing Date: October 30, 1989

---

---

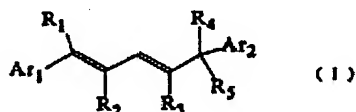
(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	Identification Symbol	Intra-Office Adjustment No.
B 41 M 5/136		8305-2H
		B 41 M 5/12 103

---

**Claim:**

A recording material which uses color development by bringing an electron-providing colorless dye into contact with an electron-receiving compound; the invention characterized as

a recording material which uses the compound indicated by the following general formula (I) as said electron-providing colorless dye:



where  $Ar_1$  and  $Ar_2$  are an aryl group or a heterocyclic group with an amine residue;  $R_1$  to  $R_4$  are hydrogen atoms or a monovalent group;  $R_5$  is an alkoxy group containing an aryl group. Or  $R_1$  to  $R_4$  are combined with one another and indicate an alicyclic ring with 4 to 12 members which may contain a hetero atom.

---

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月18日

B 41 M 5/136

8305-2H

B 41 M

5/12

1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 記録材料

⑮ 特 願 平1-282319

⑯ 出 願 平1(1989)10月30日

⑰ 発 明 者 佐 野 正 次 郎 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内

⑱ 発 明 者 高 島 正 伸 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内

⑲ 発 明 者 里 村 正 人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内

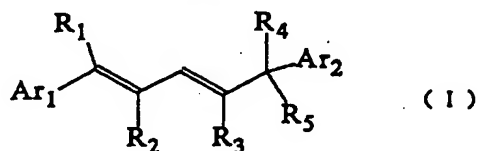
⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 記録材料

## 2. 特許請求の範囲

電子供与性無色染料と電子受容性化合物の接触  
による発色を利用した記録材料に於て、該電子供  
与性無色染料として、下記一般式(I)で示され  
る化合物を用いた事を特徴とする記録材料



上式中 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> はアミン残基を有するア  
リール基又は複素環基を、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub> は水素原子  
又は一価の基を、R<sub>5</sub> はアリール基を含むアルコ  
キシ基を表す。又、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub> は互いに連結して、  
ヘテロ原子を含んでいてもよい脂環式の4～12  
員環を表す。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は記録材料に関し、特に発色部が近赤外  
領域に吸収を有する記録材料に関する。

(従来技術)

電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用  
した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、  
通電感熱記録紙、感熱転写紙等として既によく知  
られている。たとえば英国特許2140449号、  
米国特許4480052号、同4436920号、  
特公昭60-23992号、特開昭57-179  
836号、同60-123556号、同60-1  
23557号などに詳しい。

近年、光学文字読み取り装置やバーコード読み  
取り装置が、急速に普及してきており、それにあ  
わせて700nm以上の近赤外領域に吸収を有す  
る記録材料が強く要求されるようになった。

近赤外領域に吸収を有する電子供与性無色染料  
としてはいくつかの提案がなされており、たとえ  
ば特開昭59-199757号、同61-284  
485号、同59-148695号、同51-1  
21035号、同51-121037号、同60

- 2 3 0 8 9 0 号などが開示されている。しかしながら、未だ近赤外領域に吸収を有し、かつ発色性、生保存性及び発色画像の安定性を十分に満足するものは得られていない。

本発明者らは特定の化合物がこれらの特性向上に有効であることを見出したものである。

#### (発明の目的)

従って本発明の目的は、発色部が近赤外領域に吸収を有し、かつ発色性、生保存性及び発色画像の安定性が良好で、しかもその他の具備すべき条件を満足した記録材料を提供することである。

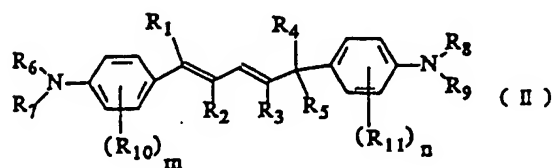
#### (発明の構成)

本発明の目的は、電子供与性無色染料と電子受容性化合物の接触による発色を利用した記録材料に於て、該電子供与性無色染料として、下記一般式(I)で示される化合物を用いた事の特徴とする記録材料により達成された。

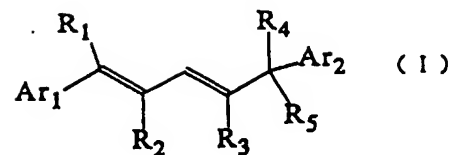


点から、アミン残基を有するフェニル基、ナフチル基又は置換インドール、カルバゾール、インドレニン、キノリン等が好ましい。特に発色波長の点からパラ位及び/又はオルト位に、更に好ましくはパラ位にジアルキルアミノ基、アルキルアミノ基、アミノ基、アシルアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアミノ基が置換したフェニル基、ナフチル基が好ましい。

本発明の更に好ましい化合物を一般式(II)に示す。



上式中  $R_1 \sim R_5$  は前述の意味を、 $R_6 \sim R_9$  は水素原子、アルキル基、アリール基を、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ニトロ



上式中  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  はアミン残基を有するアリール基又は複素環基を、 $R_1 \sim R_5$  は水素原子又は一価の基を、 $R_6$  はアリール基を含むアルコキシ基を表す。又、 $R_1 \sim R_5$  は互いに連結して、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂環式の4~12員環を表す。

なお、アリール基、複素環基は更にアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、置換アミノ基、置換オキシカルボニル基、置換オキシルホニル基、アルキルチオ基、アリールスルホニル基、またはフェニル基等の置換基を有していてもよい。

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $R_1 \sim R_5$  の置換基は炭素原子数20以下、特に15以下が好ましい。

$Ar_1$ 、 $Ar_2$  のうち、合成のハンドリングの

基、置換アミノ基、ハロゲン原子を、 $m$ 、 $n$  は1から4の整数を表す。

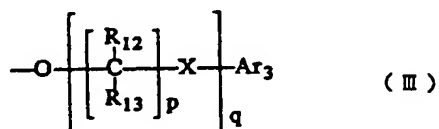
$R_1 \sim R_5$  で示される置換基のうち、水素原子、炭素原子数1から18のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、炭素原子数6から12のアリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールオキシカルボニル基又はシアノ基が好ましい。

$R_1 \sim R_5$  について更に詳細には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、フェノキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メチルチオ基等があげられる。

更に  $R_1 \sim R_5$  は互いに連結して、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂環式の4~12員環構造を形成してもよく、特に5~8員環構造を形成する

のが好ましい。更にこの環はアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。特にR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が連結するのが好ましい。

R<sub>1</sub>で示される置換基のうち、下記一般式(Ⅲ)で示されるものが好ましい。



上式中R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基を、Xは単結合、酸素原子、硫黄原子、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、—CO<sub>2</sub>—、—NR<sub>14</sub>—(R<sub>14</sub>は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基を表す)を、Ar<sub>3</sub>はアリール基を、pは1～12の整数を、qは1～5の整数を表す。

R<sub>1</sub>について更に詳細にはベンジルオキシ基、β-フェネチルオキシ基、α-フェネチルオキシ基、フェニルプロピルオキシ基、フェニルブチル

メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、フェノキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、ベンジル基、フェネチル基、テトラヒドロフルフリル基、フェニル基、トリル基等があげられる。

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>で示される置換基のうち、水素原子、炭素原子数1から12のアルキル基、炭素原子数6から12のアリール基、炭素原子数1から12のアルコキシ基、炭素原子数6から12のアリールオキシ基、塩素原子、臭素原子、弗素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、炭素原子数1から12のモノ又はジアルキルアミノ基、炭素原子数6から12のモノ又はジアリールアミノ基、炭素原子数1から12のアシルアミノ基が好ましい。

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>について更に詳細には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェノキシ基、塩素原子、臭素原

オキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-クロロベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、β-フェノキシエトキシ基、β-(4-メチルフェノキシ)エトキシ基、β-(3-メチルフェノキシ)エトキシ基、β-(2-メチルフェノキシ)エトキシ基、β-(4-メトキシフェノキシ)エトキシ基、β-フェニルチオエトキシ基、β-フェニルスルホニルエトキシ基、β-ナフチルオキシエトキシ基、フェノキシエトキシエトキシ基、ピリジルメトキシ基等があげられる。

R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>の置換基は炭素原子数18以下、特に12以下が好ましい。

R<sub>1</sub>～R<sub>1</sub>で示される置換基のうち、水素原子、炭素原子数1から18のアルキル基、炭素原子数6から12のアリール基が好ましい。

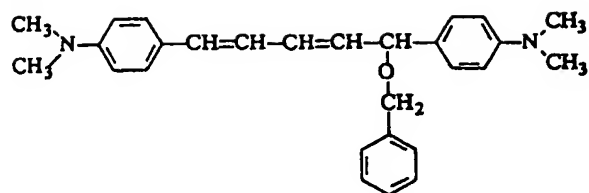
R<sub>1</sub>～R<sub>1</sub>について更に詳細には水素原子、メチル基、エチル基、iso-プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-アミル基、iso-アミル基、ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、オクタデシル基、

子、弗素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基等があげられる。

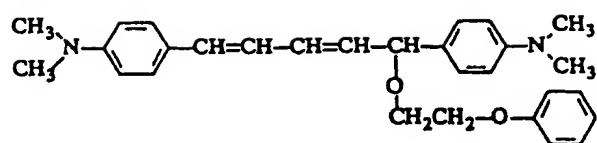
R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は発色波長の点から—NR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、—NR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>に対してメタ位が好ましい。

次に本発明の発色剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

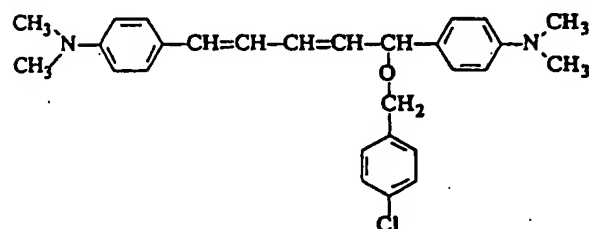
(1)



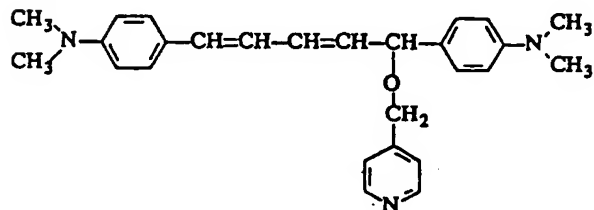
(4)



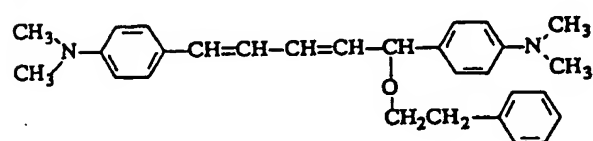
(2)



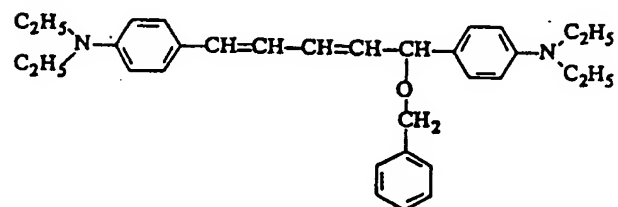
(5)



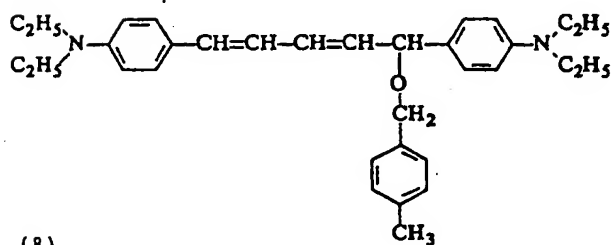
(3)



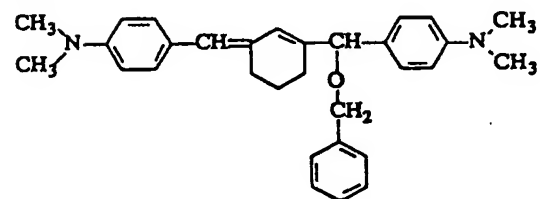
(6)



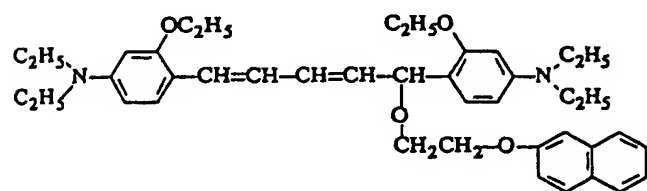
(7)



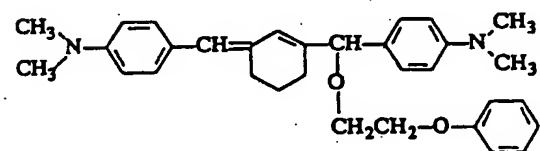
(10)



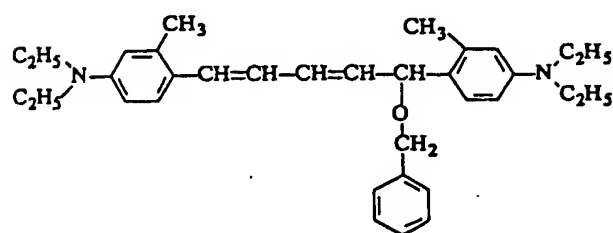
(8)



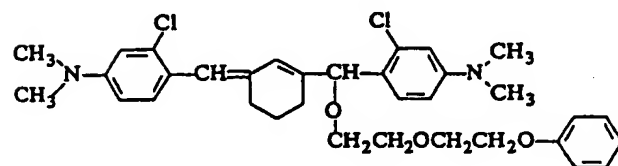
(11)



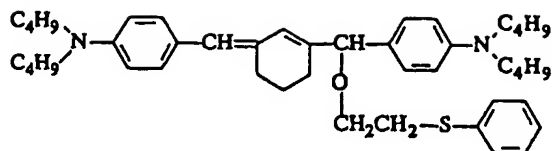
(9)



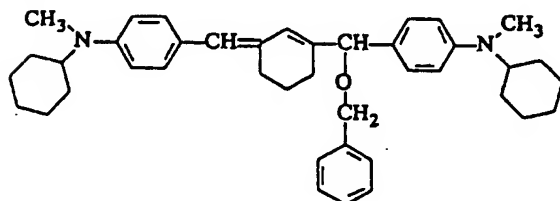
(12)



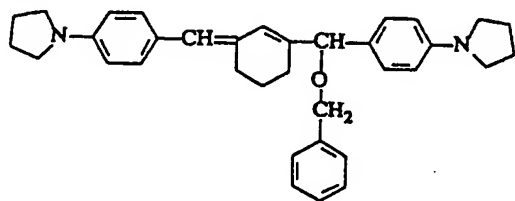
(13)



(14)



(15)



同 3, 959, 571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許 3, 971, 808号、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許 3, 775, 424号、同 3, 853, 869号、同 4, 246, 318号、フルオレン系化合物の具体例は特願昭 61-240989号等に記載されている。

無色染料と接触して着色を与える電子受容性化合物としては、通常の化合物たとえばフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体などが用いられ、これらは併用して用いてもよい。これらの例は特公昭 40-9309号、特公昭 45-14039号、特開昭 52-140483号、特開昭 48-51510号、特開昭 57-210886号、特開昭 58-87089号、特開昭 59-11286号、特開昭 60-176795号、特開昭 61-95988号、米国特許 3, 767, 449号、同 4, 219, 219号、同 4, 26

また、これらの無色染料は既によく知られているトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物と併用して記録材料を組み立てることも出来る。

その際好ましくは前述の無色染料が 30% 以上になるように使用されることが特性改良の点から望まれる。

これらについて、たとえばフタリド類の具体例は米国再発行特許 23, 024号、米国特許 3, 491, 111号、同 3, 491, 112号、同 3, 491, 116号および同 3, 509, 174号、フルオラン類の具体例は米国特許 3, 624, 107号、同 3, 627, 787号、同 3, 641, 011号、同 3, 462, 828号、同 3, 681, 390号、同 3, 920, 510号、

9, 893号、同 4, 374, 671号、同 4, 687, 869号等に記載されている。特にサリチル酸誘導体、フェノール誘導体、金属錯体、酸性白土との組合せが好ましい。これらを記録材料に適用する場合には微分散物ないし微小滴にするか又はフィルム状にして用いられる。

更に、その際には、記録材料の分野、高分子樹脂の分野で良く知られている種々の添加剤、たとえば顔料、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤が用いられる。

感圧紙に用いる場合には、米国特許 2, 505, 470号、同 2, 505, 471号、同 2, 505, 489号、同 2, 548, 366号、同 2, 712, 507号、同 2, 730, 456号、同 2, 730, 457号、同 3, 103, 404号、同 3, 418, 250号、同 4, 010, 038号などの先行特許に記載されているように種々の形態をとりうる。最も一般的には電子供与性無色染料および電子受容性化合物を別々に含有する少

なくとも一対のシートから成る。

カプセルの製造方法については、米国特許2, 800, 457号、同2, 800, 458号に記載された親水性コロイドソルのコアセルベーションを利用した方法、英国特許867, 797号、同950, 443号、同989, 264号、同1, 091, 076号などに記載された界面重合法あるいは米国特許3, 103, 404号に記載された手法等がある。

カプセル壁材としては合成樹脂系の壁材が好ましく例えばポリウレタンおよび／またはポリウレタ系、メラミン樹脂系が好ましい。

一般には、電子供与性無色染料を単独又は混合して、溶媒（アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィンなどの合成油：木綿油、ヒマシ油などの植物油：動物油：鉱物油あるいはこれらの混合物など）に溶解し、これをマイクロカプセル中に含有させ、紙、上質紙、プラスチックシート、樹脂コートテッド紙な

定することは容易である。

感熱紙に用いる場合には、特開昭62-144, 989号、特願昭62-244, 883号明細書等に記載されているような形態をとる。具体的には、電子供与性無色染料および電子受容性化合物は分散媒中で10 $\mu$ 以下、好ましくは3 $\mu$ 以下の粒径まで粉碎分散して用いる。分散媒としては、一般に0.5ないし10%程度の濃度の水溶高分子水溶液が用いられ分散はポールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミル等を用いて行われる。

使用される電子供与性無色染料と電子受容性化合物の比は、重量比で1:10から1:1の間が好ましく、さらには1:5から2:3の間が特に好ましい。その際、熱可融性物質を、併用することが好ましい。これらは電子供与性無色染料と同時又は電子受容性化合物と同時に微分散して用いられる。これらの使用量、電子受容性化合物に対して、20%以上300%以下の重量比で添加され、特に40%以上150%以下が好ましい。

どに塗布することにより発色剤シートを得る。

マイクロカプセル中には電子供与性無色染料の他に、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加剤として加えても何ら差し支えない。特に使用前のカプセル内の電子供与性無色染料の安定性およびカプセルの着色等を改良する点から、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤等を添加することが好ましい。

また電子受容性化合物および必要に応じて添加剤を単独又は混合して、スチレンブタジエンラテックス、ポリビニールアルコールの如きバインダー中に分散させ、後述する顔料とともに紙、プラスチックシート、樹脂コートテッド紙などの支持体に塗布することにより顔色剤シートを得る。

電子供与性無色染料および電子受容性化合物の使用量は所望の塗布厚、感圧記録紙の形態、カプセルの製法、その他の条件によるのでその条件に応じて適宜選ばばよい。当業者がこの使用量を決

このようにして得られた塗液には、さらに種々の要求を満たす為に必要に応じて添加剤が加えられる。添加剤の例としては記録時の記録ヘッドの汚れを防止するために、バインダー中に無機顔料、ポリウレタフィラー等の吸油性物質を分散させておくことが行われ、さらにヘッドに対する離型性を高めるために脂肪酸、金属石鹸などが添加される。したがって一般には、発色に直接寄与する電子供与性無色染料、電子受容性化合物の他に、熱可融性物質、顔料、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤が支持体上に塗布され、記録材料が構成されることになる。

さらに必要に応じて感熱記録層の表面に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて、2層以上積層してもよい。また支持体のカールバランスを補正するため、あるいは、裏面からの対薬品性向上させる目的で裏面に保護層と類似した塗液を塗布してもよい。裏面に接着剤を塗布し、さらに剝離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。

通常、電子供与性無色染料と電子受容性化合物は、バインダー中に分散して塗布される。バインダーとしては水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸サリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンブレン誘導体、カゼイン、ゼラチン等があげられる。またこれらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を加えることもできる。塗液は、原紙、上質紙、合成紙、プラスチックシート、樹脂コート紙あるいは中性紙上に塗布される。

熱可融性物質の例としては特開昭58-57989、特開昭58-87094等に関連されている。

リド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アニシド、ステアリルウレアなどがあげられる。

顔料としてはカオリン、焼成カオリン、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石こう、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が用いられる。

金属石鹸としては高級脂肪酸多価金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等があげられる。

ワックス類としては、パラフィンワックス、カルボキシ変性パラフィンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリスチレンワックスの他、高級脂肪酸エステル、アミド等があげられる。

その様な化合物の例としては2-ベンジルオキシナフタレン、4-ベンジルビフェニル、1, 2-ジ-m-トリルオキシエタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 4-ジフェノキシブタン、ビス-( $\beta$ -(p-メトキシフェノキシ)エチル)エーテル、1-フェノキシ-2-p-エチルフェノキシエタン、1-p-メトキシフェノキシ-2-フェノキシプロパン、1-フェノキシ-2-p-メトキシフェノキシプロパン、1, 2-ビス(p-メトキシフェノキシ)プロパン、1, 3-ビス(p-メトキシフェノキシ)プロパン、1-p-メトキシフェノキシ-2-o-クロロフェノキシエタン、4-(p-メトキシベンジルチオ)アニソール、1-フェノキシ-2-p-メトキシフェニルチオエタン、1, 2-ビス(p-メトキシフェニルチオ)エタン、1-p-メチルフェノキシ-2-p-メトキシフェニルチオエタン、4-(4-クロロベンジルオキシ)エトキシベンゼンなどのエーテル化合物、ステアリン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、ステアリン酸アニ

シド、ベンゼン化合物としては、少なくとも2または6位のうち1個以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。例えば1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-エチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)プロパン、4, 4-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-エチルフェノール)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、



テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピネート〕メタン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニルセバケート等があげられる。

前記ヒンダードフェノール化合物の使用量は、電子受容性化合物に対して1~200重量%使用することが好ましく、さらに好ましい使用量は5~100重量%である。

紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体などで、たとえば、 $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル桂皮酸ブチル、*o*-ベンゾトリアゾリルフェノール、*o*-ベンゾトリアゾリル-*p*-クロロフェノール、*o*-ベンゾトリアゾリル-2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、*o*-ベンゾトリアゾリル-2,4-ジ-*t*-オクチルフェノールなどがある。

耐水化剤としては、*N*-メチロール尿素、*N*-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデ

ヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等のブレンド熱処理等があげられる。

保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフェステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子、およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリルニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテ

ックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマーが用いられる。

また保護層中に、感熱ヘッドとのマッチング性を向上させる目的で、顔料、金属石鹸、ワックス、耐水化剤等を添加してもよい。

また、保護層を感熱発色層上に塗布する際に、均一な保護層を得るために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、弗素含有界面活性剤等が用いられる。具体的には、ジ- $(n$ -ヘキシル)スルホコハク酸、ジ- $(2$ -エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩、またはアンモニウム塩等が好ましいが、アニオン系の界面活性剤なら効果が認められる。

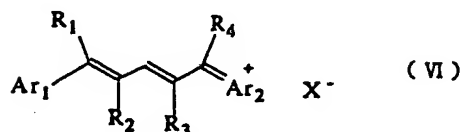
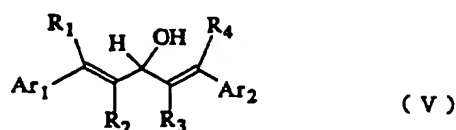
通電感熱紙は例えば特開昭49-11344号、特開昭50-48930号などに記載の方法によって製造される。一般に、導電物質、電子供与性無色染料および電子受容性化合物をバインダーと共に分散した塗液を紙などの支持体に塗布するか、支持体に導電物質を塗布して導電層を形成し、そ

の上に、電子供与性無色染料、電子受容性化合物およびバインダーを分散した塗液を塗布することによって通電感熱紙は製造される。なお、先に述べた熱可融性物質を併用して感度を向上させることもできる。

感光感圧紙は例えば特開昭57-179836号などに記載の方法によって製造される。一般によう臭化銀、臭化銀、ペヘン酸銀、ミヒラーズケトン、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体などの光重合開始剤と多官能モノマーたとえばポリアリル化合物、ポリ(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミドなどの架橋剤が電子供与性無色染料および必要により溶剤と共にポリエーテルウレタン、ポリウレアなどの合成樹脂のカプセル中に封入される。像露光された後、未露光部の電子供与性無色染料を利用し電子受容性化合物と接触させて着色させるものである。

本発明に係わる電子供与性無色染料は、下記一般式(IV)、(V)を原料にして、既知の方法、たとえば英国特許2,101,648号、特公昭

60-6794号、特開昭48-729号、特開昭63-208558、特開昭60-231766号等の方法を参考にして容易に得られる。



上式中 $R_1 \sim R_4$ 、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は前述の意味を、 $X^-$ は色素を形成するのに必要な陰イオンを表し、たとえば $Cl^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 等があげられる。

(合成例1)

具体例(1)の化合物

かきまぜ機のついた三つ口フラスコに、水素化ナトリウム11mmol、テトラヒドロフラン40

得られる。

(発明の実施例)

以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。％は特に指定のない限り重量％を表す。

(実施例1)

具体例(4)の化合物、電子受容性化合物であるビスフェノールA、熱可融性物質である4-(4-クロロベンジルオキシ)エトキシベンゼン、各々20gを100gの5%ポリビニルアルコール(クラレPVA105)水溶液とともに一昼夜ボールミルで分散し、体積平均粒径を1.5 $\mu$ m以下にし、各々の分散液を得た。また炭酸カルシウム80gを、ヘキサメタリン酸ソーダの0.5%溶液160gとともにホモジナイザーで分散し、顔料分散液を得た。

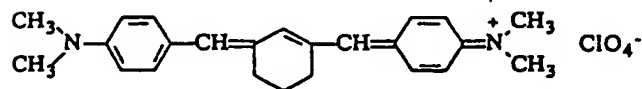
以上のように作成した各分散液を、電子供与性無色染料分散液5g、電子受容性化合物分散液10g、熱可融性物質分散液10g、顔料分散液15gの割合で混合し、更に21%ステアリン酸亜

をはかりとり、かきまぜながらベンジルアルコール10.5mmolを滴下する。室温で10分間かきまぜた後、ビス(p-N, N-ジメチルアミノスチリル)カルベニウム過塩素酸塩10mmolを徐々に添加し、更に50℃で1時間かきまぜる。反応混合物を水に注ぎ、目的物が淡黄色結晶(m.p. 45~7℃)として得られる。

(合成例2)

具体例(10)の化合物

かきまぜ機のついた三つ口フラスコに、水素化ナトリウム11mmol、テトラヒドロフラン40mlをはかりとり、かきまぜながらベンジルアルコール10.5mmolを滴下する。室温で10分間かきまぜた後、



を10mmol徐々に添加し、更に50℃で1時間かきまぜる。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、乾燥、濃縮することで目的物(液体)が

鉛のエマルジョン3gを添加して感熱塗液を得た。この塗液を、上質紙にコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が、5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、50℃で1分間乾燥した後、スーパーキャレンダーをかけ、感熱記録紙を得た。

得られた感熱記録紙は生保管中のカブリがなく、経時安定性が著しく優れていた。

感熱記録紙を京セラ(株)製サーマルヘッド(KLT-216-8MPDI)及びヘッドの直前に100kg/cm<sup>2</sup>の圧力ロールを有する感熱印字実験装置にて、ヘッド電圧24V、パルスサイクル10msの条件で圧力ロールを使用しながら、パルス幅を1.0で印字させると、緑青色の画像が得られた。この発色画像は近赤外領域に吸収を有していた。また得られた発色画像は、薬品、日光などに対し良好な耐性を示した。

(実施例2~4)

実施例1の電子供与性無色染料、電子受容性化合物の代わりに、それぞれ次のものを用いた。他は実施例1と同様に塗布紙を得た。

## 実施例 2

電子供与性無色染料：具体例(1)の化合物 10 g、2-アニリノ-3-メチル-6-N, N-ジブチルアミノフルオラン 10 g

電子受容性化合物：ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 5 g、ロダン亜鉛のベンゾイミダゾール錯体 15 g

## 実施例 3

電子供与性無色染料：具体例(4)の化合物 10 g、2-メチル-6-(4-(N-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)アミノ)アニリノ)フルオラン 10 g

電子受容性化合物：1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン 8 g、4-β-p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸亜鉛 8 g、ロダン亜鉛の1-フェニル-2, 3-ジメチル-3-ピラゾリン-5-オン錯体 4 g

## 実施例 4

電子供与性無色染料：具体例(4)の化合物 10 g、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチ

4.0 μmの粒子サイズをもつ乳化液を得た。別にメラミン6部、37重量%ホルムアルデヒド水溶液11部、水30部を60℃に加熱攪拌して30分後に透明なメラミンホルムアルデヒド初期重合物の水溶液を得た。

この水溶液を上記乳化液と混合した。攪拌しながらリン酸2M溶液でpHを6.0に調節し、液温を65℃に上げ6時間攪拌を続けた。このカプセル液を室温まで冷却し水酸化ナトリウム水溶液でpH9.0に調節した。

この分散液に対して10重量%ポリビニルアルコール水溶液200部およびデンプン粒子50部を添加し、加水してマイクロカプセル分散液の固形分濃度20%溶液を調整した。

この塗液を50 g/m<sup>2</sup>の原紙に5 g/m<sup>2</sup>の固形分我塗布されるようにエアナイフコーターにて塗布、乾燥し電子供与性無色染料含有カプセルシートを得た。

## (2) 電子受容性化合物シートの調整

3, 5-ビス-α-メチルベンジルサリチル酸

ル-N-イソアミルアミノフルオラン6 g、3', 6'-ビスジエチルアミノ-5-ジエチルアミノスピロ(イソベンゾフラン-1, 9'-フルオレン)-3-オン4 g

電子受容性化合物：ビスフェノールA 10 g、モリブデン酸のアセチルアセトン錯体10 g

実施例2~4のいずれの場合も、得られた発色画像は近赤外領域に吸収を有し、薬品、日光などに対し、良好な耐性を示した。

## (実施例 5)

(1) 電子供与性無色染料含有カプセルシートの調製

ポリビニルベンゼンスルホン酸の一部ナトリウム塩(ナショナルスターチ社製、VERSA、TL500)5部を熱水95部に溶解した後冷却する。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.0とした。一方、具体例(4)の化合物を3.5%溶解したジイソプロピルナフタレン100部を前記ポリビニルベンゼンスルホン酸の一部ナトリウム塩の5%水溶液100部に乳化分散して直径

亜鉛塩10部を1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン20部に加え溶解した。これを2%ポリビニルアルコール水溶液50部、及び10%ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩水溶液0.1部と混合し平均粒径が3 μmになるように乳化した。

次に、炭酸カルシウム80部、酸化亜鉛20部、ヘキサメタリン酸ナトリウム1部と水200部とからなる分散液を、上記乳化液と混合した後更に、バインダーとして、10%PVA水溶液100部とカルボキシ変性SBRラテックス10部(固形分として)を添加し固形分濃度が20%になるように加水し、塗液(A)を得た。

次に前記電子受容性化合物10部、シルトクレ-20部、炭酸カルシウム60部、酸化亜鉛20部、ヘキサメタリン酸ナトリウム1部と水200部とからなる分散液を、サンドグラインダーにて平均粒径が3 μmになるように分散した。

この分散液に10%PVA水溶液16部と10%PVA水溶液100部およびカルボキシ変性S

B Rラテックス10部（固形分として）を添加し固形分濃度が20%になるように加水し、塗液（B）を得た。

塗液（A）と塗液（B）を電子受容性化合物換算で1対1に混合して、50 g/m<sup>2</sup>の原紙に、5.0 g/m<sup>2</sup>の固形分が塗布されるようにエア－ナイフコーターにて塗布、乾燥し電子受容性化合物シートを得た。

電子供与性無色染料含有マイクロカプセルシート面を、電子受容性化合物シートに重ね600 kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけたところ、いずれも速やかに緑青色に発色した。この発色画像は近赤外領域に吸収を有していた。また得られた発色画像は、薬品、日光などに対し良好な耐性を示した。

（実施例6）

実施例5の電子受容性化合物シートの代わりに次のものを用いた。

（2'）電子受容性化合物シートの調整

酸性白土100部を0.5%水酸化ナトリウム水溶液400部に分散し、ついでスチレン－ブタ

ジエン共重合体ラテックスを固形分にて20部、10%デンプン水溶液40部を添加し、十分攪拌混合して、電子受容性化合物塗布液を得た。

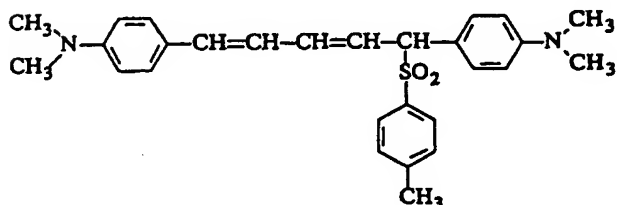
こうして作成した塗布液を50 g/m<sup>2</sup>の原紙に、5.0 g/m<sup>2</sup>の固形分が塗布されるようにエア－ナイフコーターにて塗布、乾燥し電子受容性化合物シートを得た。

この電子受容性化合物シートに、実施例5の電子供与性無色染料含有マイクロカプセルシート面を重ね600 kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけたところ、いずれも速やかに緑青色に発色した。この発色画像は近赤外領域に吸収を有していた。また得られた発色画像は、発色濃度が高く（発色濃度＝0.338：マクベス社RD-918型濃度計にて測定）薬品、日光などに対し良好な耐性を示した。

（比較例1、2）

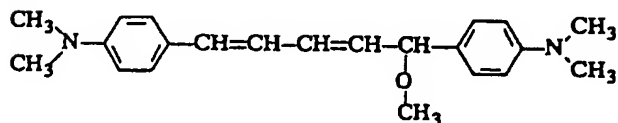
電子供与性無色染料として次のものを用いて、実施例6と同様にして発色画像を得た。

比較例1



発色濃度＝0.284

比較例2



発色濃度＝0.249

これより本発明の記録材料の発色性が優れていることがわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社